

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

6, E5793-0 |

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-219994

(43)Date of publication of application : 08.08.2000

(51)Int.CI.
C25D 3/38
C25D 5/34
C25D 7/00
H05K 3/18

(21)Application number : 11-019795 (71)Applicant : ELECTROPLATING ENG OF
JAPAN CO

(22)Date of filing : 28.01.1999 (72)Inventor : SONE TAKAYUKI
WACHI HIROSHI

(54) COPPER PLATING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase a service life of a plating solution, and to reduce the manufacturing cost by adsorbing an additive for a copper plating solution, in particular, a brightener in an article to be plated in advance, and achieving the electroplating in a copper plating bath containing no brightener.

SOLUTION: A brightener to be adsorbed in an article to be plated in advance includes bis (3-sulfopropyl) di-sulfide or its 2-sodium salt. Its concentration is 0.001-10 g/l. A polymer component and a leveler component can be added to the brightener. The polymer includes polyvinyl alcohol, and its concentration is preferably 0.01-100 g/l. The leveler includes acetamide, and its concentration is preferably 0.001-10 g/l. Regarding the operational condition, the liquid temperature in a plating bath is preferably 10-60° C, and the current density is preferably 0.1-10 A/dm².

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3124523

[Date of registration] 27.10.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

に予め吸着させ、ブライトナーを含まない純メタキ浴中で電解メタキすることを特徴とする純メタキ方法としている。ここでいう電解純メタキ浴には、前段の規定はなく、電解純メタキ用いることのできるものであればどおりの範囲のものでも用いることができる。

[0012] そして、請求項2には、予め多層プリント配線板又はウェーハーの端部細部のハイアホール等に吸着させるブライトナーの内蔵して安定した性能を示すものを開示している。それが、有機チオ化合物を主剤とし、被メタキ物の性質に応じ種類合有高分子有機化合物と有機酸アミド化合物とを配合したものである。従つて、一般にブライトナーと称する、單一の化合物を含有する場合が多いが、本明細書では、複数種の化合物を組合させたものも含む概念としている。

[0013] 被メタキ物に吸着させるブライトナーとして具体的には、ビス(3-スルホプロピル)ジルファイド又はその2ナトリウム塩、ビス(3-スルホジスルファイド又はその2ナトリウム塩、ビス(3-スルホ-2-ヒドロキシプロピル)ジスルファイド又はその2ナトリウム塩、ビス(4-スルホプロピル)ジルファイド又はその2ナトリウム塩、ビス(4-スルホフェニル)ジスルファイド又はその2ナトリウム塩、3-(ペンソニアリール-2-チオ)プロピルスルホン酸又はそのナトリウム塩、N,N-ジメチルジエチオカルバミン酸-(3-スルホプロピル)-エステル又はそのナトリウム塩、O-エチル-ジエチル炭酸-S-(3-スルホプロピル)-エステル又はそのカリウム塩、チオ尿素及びその誘導体等の組合は2種以上を、総濃度0.01~10 g/l以下の範囲で用いることが必要である。

濃度が0.01 g/l以下の場合には、均一な粒度を達成することができ、一方、濃度10 g/l以上としても頗る効果の上昇は得られないためである。

[0014] また、被メタキ物に吸着させるブライトナーには、従来はメタキ液に添加するものであったボリマー及びレバーレー成分を添加することも可能である。ここ

でいう、ボリマー成分としては、ボリニルアルコール、カルボキシメチセルロース、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ステアリン酸-ボリエチレングリコールエステル、ステアリルアルコール、ボリエチレングリコールエーテル、ノニルフェノール-ボリエチレングリコールエーテル、オクチルフェノール-ボリエチレングリコールエーテル、ポリエチシングリコール、β-ナルファートール-ボリエチレングリコール等の一種又は2種以上を用いることができる。そして、ボリマー濃度は、0.01~100 g/lの範囲である。

[0015] レバーレー成分としては、有機酸アミド及びアミン化合物であり、具体的には、アセトアミド、フ

タルアミド、ベンズアミド、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N,N-ジエチラクリルアミド、N-(ヒドロキシメチル)アクリルアミド、ポリアクリル酸アミド、ポリアクリル酸アミド加水分解物、チオフラン、サフラニン等の一価又は2価以上を用いることができる。このレバーレーを被メタキ物に吸着させるブライトナーの内蔵して用いることができる。

[0016] ブライトナーの吸着方法は、被メタキ物をブライトナーに含む浴液中に浸漬する方法、シャワーリングによる方法、スプレー洗浄法等工業ラインの設計に適したいずれの方法を採用しても差し支えない。ブライトナー濃度に関して特に制約はなく、被メタキ物に目的とするブライトナーの単分子被膜の形成ができるればよい。工場ラインの処理速度、経済性等の要因を考慮して定めることが可能である。ブライトナーを予め被メタキ物に吸着させる処理を、以下「ブライトナー吸着処理」と称する。

[0017] 更に、請求項3には、本件発明に係る電解純メタキを行なうのに最も適していると判断した操作条件を開示している。その条件とは、被メタキ浴の濃度は1.0~6.0 g/l及び電解濃度は0.1~1.0 A/dm²の条件下で処理するものである。この条件下で、メタキを行なうことか、良好なメタキ性状と外観を得るために必要な範囲だからである。

[0018] [発明の実施の形態] 以下、本発明に関する実施の形態として最適と思われるものを説明する。

[0019] 第1実験形態： 純度純度を有する純メタキとして電解純メタキする事により、その電解部に存在する

濃度の吸込み性を確認した。このとき確認に用いた浴槽は、幅0.20 m、深さ1.0 mの円筒状の凹部である。そして、メタキの付着性を確認するためには、当該浴槽の断面形状観察を行い、マクロ的には2~1.0倍に拡大して観察し、表面の電解純メタキは光学顕微鏡にて拡大して観察し、界面の電解純メタキは光学顕微鏡を用いて過度拡大して観察し、ミクロ的には走査型電子顕微鏡を用いて10000~50000倍に拡大して観察した。

[0020] この表1中、試料番号■は、従来の方法で行った電解純メタキの正常品を評価したものであり、本発明に係る試料番号■~■の組合の比較対象として用いた。

試料番号■は、メタキ液中に從来の添加剤をいっさい加えず、メタキ前のブライトナー吸着処理も行わない場合には、良好な電解純メタキが行えないことを裏付けるものとして用いている。そして、表1の試料番号■~■には、常規性アーノードである石墨網を用いたものであるが、表2中に示した試料番号■~■及び試料番号■~■は、不規性アーノードであるPt/Tiを用いたものであることを明らかにしておく。

[0021] この結果、本発明に係る試料番号■~■は、試料番号■として示した従来の正常品と同様で品質的に何ら問題のない、良好な電解純メタキの既存性を有する。

[0022] そこで、試料番号■~■と、アーノード材質を変更したこと以外、電解条件等その他の条件は相違しない。

[0023] そこで、試料番号■~■と、アーノード材質を変更したこと以外、電解条件等その他の条件は相違しない。

[0024] そこで、試料番号■~■と、アーノード材質を変更したこと以外、電解条件等その他の条件は相違しない。

[0025] そこで、試料番号■~■と、アーノード材質を変更したこと以外、電解条件等その他の条件は相違しない。

[0026] そこで、試料番号■~■と、アーノード材質を変更したこと以外、電解条件等その他の条件は相違しない。

[0027] そこで、試料番号■~■と、アーノード材質を変更したこと以外、電解条件等その他の条件は相違しない。

[0028] そこで、試料番号■~■と、アーノード材質を変更したこと以外、電解条件等その他の条件は相違しない。

[0029] そこで、試料番号■~■と、アーノード材質を変更したこと以外、電解条件等その他の条件は相違しない。

[0030] そこで、試料番号■~■と、アーノード材質を変更したこと以外、電解条件等その他の条件は相違しない。

[0031] そして、電解純メタキ処理を行なうのである。このときの純メタキ液としては、硫酸銅純メタキ液を用いた。具体的な浴液組成及びメタキ条件は次の通りである。

Δ. メタキ液組成
・硫酸銅メタキ組成

05 リアルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N,N-ジエチラクリルアミド、(ヒドロキシメチル)アクリルアミド、ポリアクリル酸アミド、ポリアクリル酸アミド加水分解物、チオフラン、サフラニン等の一価又は2価以上を用いること

ができる。このレバーレーを被メタキ物に吸着させるブライトナーに含む場合は、0.001~10 g/l

10 の範囲の濃度とすることが望ましい。この濃度範囲が、最も均一な純の析出状態を得ることができるからである。

[0032] [表1]

試料番号	メタキの処理条件	析出純メタキの品質評価結果		
		電解浴濃度	電解時間	電解濃度
①	有り	0 m1/1	光沢	良好
②	有り	10 m1/1	光沢	良好
③	無し	10 m1/1	光沢	良好
④	無し	0 m1/1	無光沢	不良

注1. はく離率の電解純メタキ液中の添加剤はアリミー成分である、20/1のボリエチレングリコールを用いた場合の添加剤は、ボリマー成分である、29/1のボリエチレングリコール、レバーレー成分である、0.59/1のアクリルアミドよりなり。
注2. エチレングリコールの電解純メタキ液中の添加剤は、ボリマー成分、レバーレー成分及びブライトナー成分を含むミクロファブC u 2100を用いる。
注3. ポリエチレングリコールを含むミクロファブC u 2100を用いる。

ある。

[0033]

2.88/1

2.008/1

5.0 m g/1

2.0 °C

4.5 m i n.

1. 0 A/dm²

電解時間

電解濃度

浴液濃度

合リソルブ(溶解性アーノード)又はP t/1

T i (不溶解性アーノード)

15 [表1]

ある。

[0034]

2.88/1

2.008/1

5.0 m g/1

2.0 °C

4.5 m i n.

1. 0 A/dm²

電解時間

電解濃度

浴液濃度

合リソルブ(溶解性アーノード)又はP t/1

T i (不溶解性アーノード)

15 [表1]

ある。

[0035]

2.88/1

2.008/1

5.0 m g/1

2.0 °C

4.5 m i n.

1. 0 A/dm²

電解時間

電解濃度

浴液濃度

合リソルブ(溶解性アーノード)又はP t/1

T i (不溶解性アーノード)

15 [表1]

ある。

[0036]

2.88/1

2.008/1

5.0 m g/1

2.0 °C

4.5 m i n.

1. 0 A/dm²

電解時間

電解濃度

浴液濃度

合リソルブ(溶解性アーノード)又はP t/1

T i (不溶解性アーノード)

15 [表1]

ある。

[0037]

2.88/1

2.008/1

5.0 m g/1

2.0 °C

4.5 m i n.

1. 0 A/dm²

電解時間

電解濃度

浴液濃度

合リソルブ(溶解性アーノード)又はP t/1

T i (不溶解性アーノード)

15 [表1]

試験番号	メック品質	過電壓(A·hr ⁻¹)				
		0	0.25	0.50	1.00	2.00
①	メック外観	光沢	良	好		
①'	満塗込み性	光沢	良	好		
②	メック外観	光沢	良	好		
②'	満塗込み性	光沢	良	好		
④	メック外観	光沢	良	好	無光沢	
④'	満塗込み性	光沢	良	好	無光沢	

[00028] この表2の結果から分かるように、試料番号■のメック液は、添加剤を無触媒として使用すると絶対的にメック外観及びメックの付着性が悪くなっている。これに対し、試料番号■■の本発明に係る方法で行った場合は、電解錆メック液が極端的に劣化せず、メック性能を低下させる要因とはならない。従って、電解錆メック液の寿命を長期にわたって維持することができ、極めて安定した溶接安定性を確保することができ

[00029] 又に、不溶解性アノードであるP_T／T₁を用いた場合の特徴として、表2の試料番号■と■との結果を比較してみると、試料番号■■の溶接安定性が非常に優れているのがわからず、試料番号■の溶接の劣化が激しいことが分かる。従って、本発明に係るメック方法を採用することにより、不溶解性アノードの使用に

より欠点を解消でき、同時に溶接性アノードを用いたときのメック液の添加剤のアノード分解及びアノードメンテナンスの煩雑さをなくすことが可能となるのである。

[00030]

[発明の効果] 本発明に係る電解錆メック方法を用いることで、メック液としての寿命を長くし工程のランニングコストを極めて低減させ、メック液の煩雜な管理を不要としてトータル製造コストの削減を図ることが可能となる。不溶解性アノードの使用も容易とした。しかも、本発明に係る電解錆メック方法によって得られる析出鋼層は、優れた均一性を達成することができ、従来の電解錆メック法に比べ、より微細な回路への応用が可能となる。又、電解錆メック液の濃度は1.0～6.0で及び電解錆密度は0.001～1.0 A/dm²の条件下で電解することを特徴とする鋼メック方法。

[発明の詳細な説明]

[00031]

〔提出日〕平成11年12月20日(1999.12.20)

〔原義主名〕明細書

〔補正対象項目名〕全文

〔補正方法〕変更

〔補正内容〕明細書

〔発明の名称〕鋼メック方法

〔特許請求の範囲〕

〔請求項1〕多層プリント配線板又はウェーハーの鋼錆層の形成のためのメック液は、その鋼錆層の四部を電解錆メック液で処理する方法であつて、鋼メック液の添加剤として用いられるプライマー成分であるビス(3-スルホプロピル)ジスルフライド又はその2ナトリウム塩、ビス(2-スルホプロピル)ジスルフライド又はその2ナトリウム塩、ビス(3-スルホプロピル)ジスルフライド又はその2ナトリウム塩、ビス(4-スルホプロピル)ジスルフライド又はその2ナトリウム塩、ビス(3-スルホフェニル)ジスルフライド又はその2ナトリウム塩、3-(ベンゼンジカルボン酸ジメチル)アセト酢酸メチル又はそのカルボン酸ジメチル、チオ尿素及びその誘導体の組合せによつて選択した一組又は2組以上を組成する。

〔請求項2〕

〔請求項3〕

〔請求項4〕

〔請求項5〕

〔請求項6〕

〔請求項7〕

〔請求項8〕

〔請求項9〕

〔請求項10〕

〔請求項11〕

〔請求項12〕

〔請求項13〕

〔請求項14〕

〔請求項15〕

〔請求項16〕

〔請求項17〕

〔請求項18〕

〔請求項19〕

〔請求項20〕

〔請求項21〕

〔請求項22〕

〔請求項23〕

〔請求項24〕

〔請求項25〕

〔請求項26〕

〔請求項27〕

〔請求項28〕

〔請求項29〕

〔請求項30〕

〔請求項31〕

〔請求項32〕

〔請求項33〕

〔請求項34〕

〔請求項35〕

〔請求項36〕

〔請求項37〕

〔請求項38〕

〔請求項39〕

〔請求項40〕

〔請求項41〕

〔請求項42〕

〔請求項43〕

〔請求項44〕

〔請求項45〕

〔請求項46〕

〔請求項47〕

〔請求項48〕

〔請求項49〕

〔請求項50〕

〔請求項51〕

〔請求項52〕

〔請求項53〕

〔請求項54〕

〔請求項55〕

〔請求項56〕

〔請求項57〕

〔請求項58〕

〔請求項59〕

〔請求項60〕

〔請求項61〕

〔請求項62〕

〔請求項63〕

〔請求項64〕

〔請求項65〕

〔請求項66〕

〔請求項67〕

〔請求項68〕

〔請求項69〕

〔請求項70〕

〔請求項71〕

〔請求項72〕

〔請求項73〕

〔請求項74〕

〔請求項75〕

〔請求項76〕

〔請求項77〕

〔請求項78〕

〔請求項79〕

〔請求項80〕

〔請求項81〕

〔請求項82〕

〔請求項83〕

〔請求項84〕

〔請求項85〕

〔請求項86〕

〔請求項87〕

〔請求項88〕

〔請求項89〕

〔請求項90〕

〔請求項91〕

〔請求項92〕

〔請求項93〕

〔請求項94〕

〔請求項95〕

〔請求項96〕

〔請求項97〕

〔請求項98〕

〔請求項99〕

〔請求項100〕

〔請求項101〕

〔請求項102〕

〔請求項103〕

〔請求項104〕

〔請求項105〕

〔請求項106〕

〔請求項107〕

〔請求項108〕

〔請求項109〕

〔請求項110〕

〔請求項111〕

〔請求項112〕

〔請求項113〕

〔請求項114〕

〔請求項115〕

〔請求項116〕

〔請求項117〕

〔請求項118〕

〔請求項119〕

〔請求項120〕

〔請求項121〕

〔請求項122〕

〔請求項123〕

〔請求項124〕

〔請求項125〕

〔請求項126〕

〔請求項127〕

〔請求項128〕

〔請求項129〕

〔請求項130〕

〔請求項131〕

〔請求項132〕

〔請求項133〕

〔請求項134〕

〔請求項135〕

〔請求項136〕

〔請求項137〕

〔請求項138〕

〔請求項139〕

〔請求項140〕

〔請求項141〕

〔請求項142〕

〔請求項143〕

〔請求項144〕

〔請求項145〕

〔請求項146〕

〔請求項147〕

〔請求項148〕

〔請求項149〕

〔請求項150〕

〔請求項151〕

〔請求項152〕

〔請求項153〕

〔請求項154〕

〔請求項155〕

〔請求項156〕

〔請求項157〕

〔請求項158〕

〔請求項159〕

〔請求項160〕

〔請求項161〕

〔請求項162〕

〔請求項163〕

〔請求項164〕

〔請求項165〕

〔請求項166〕

〔請求項167〕

〔請求項168〕

〔請求項169〕

〔請求項170〕

〔請求項171〕

〔請求項172〕

〔請求項173〕

〔請求項174〕

〔請求項175〕

〔請求項176〕

〔請求項177〕

〔請求項178〕

〔請求項179〕

〔請求項180〕

〔請求項181〕

〔請求項182〕

〔請求項183〕

〔請求項184〕

〔請求項185〕

〔請求項186〕

〔請求項187〕

〔請求項188〕

〔請求項189〕

〔請求項190〕

〔請求項191〕

〔請求項192〕

〔請求項193〕

〔請求項194〕

〔請求項195〕

〔請求項196〕

〔請求項197〕

〔請求項198〕

〔請求項199〕

〔請求項200〕

〔請求項201〕

〔請求項202〕

〔請求項203〕

〔請求項204〕

〔請求項205〕

〔請求項206〕

〔請求項207〕

〔請求項208〕

〔請求項209〕

〔請求項210〕

〔請求項211〕

〔請求項212〕

〔請求項213〕

〔請求項214〕

〔請求項215〕

〔請求項216〕

<p

吸着処理を行うと、電解鋼メッキ液中の添加剤の有無によらず、良好な浸込みメッキ状態が得られるということである。試料番号■の場合は、当初の予測通り、電解鋼メッキの外観から異なるものとなり、満足のいく溝埋込み性を得ることができなかった。

[0026] そして、更に、電解鋼ノック液の寿命を調査するため、表1に示した試料番号■と試料番号■～■のメッキ液の溶被安定性を比較した。これは、鋼メッキ

液に添加剤を含ませた場合は、その添加剤は途中で補充することなく、通常通電溶解によるランニングテストとした。結果を表2に示す。試料番号■は試料番号■と、試料番号■は試料番号■と、アノード材質を変更したこと以外、電解条件等その他の条件は相違しない。

[表2]

試料番号	メッキ品質	通電量 (A・hr/1)				
		0. 0 0	0. 2 5	0. 5 0	1. 0 0	2. 0 0
①	メッキ外観	良	良	良	好	好
②	溝埋込み性	良	好	良	好	好
③	溝埋込み性	良	好	良	好	好
④	溝埋込み性	良	好	良	好	好
⑤	溝埋込み性	良	好	良	好	好
⑥	溝埋込み性	良	好	良	好	好
⑦	溝埋込み性	良	好	良	好	好
⑧	溝埋込み性	良	好	良	好	好
⑨	溝埋込み性	良	好	良	好	好
⑩	溝埋込み性	良	好	良	好	好

[0028] この表2の結果から分かるように、試料番号■のメッキ液は、添加剤を無補充として使用すると経時的にメッキ外観及びメッキの付着り性が悪くなっている。これに対し、試料番号■～■の本発明に係る方法で行った場合は、電解鋼メッキ液が逐次的に劣化せず、メッキ性能を低下させる要因とはならない。従って、電解鋼メッキ液の効命を長期にわたって維持することができ、極めて安定した溶被安定性を確保することができ

[0030]

よる欠点を解消でき、同時に溶解性アノードを用いたときのメッキ液の添加剤のアノード分解及びアノードメンテナンスの煩雑さをなくすことが可能となるのである。

[0031] 本発明に係る電解鋼メッキ方法を用いることと、メッキ液としての効命を長くし工場のランニングコストを極めて低減させ、メッキ液の煩雑な管理を不要としてトータル製造コストの削減を図ることが可能となり、不溶解性アノードの使用も容易とした。しかも、

[0032]

本発明に係る電解鋼メッキ方法によって得られる折出鋼層は、優れた均一折出を達成することができ、従来の電解鋼メッキ方法に比べ、より微細な回路への応用が可能で、製品不良の発生を効率的に削減することができるようになつた。

[0029] 又に、不溶解性アノードであるPレバーハンドルといった他の代替として、表2の試料番号■と■との結晶を比較してみると、試料番号■の溶被安定性が非常に優れているのに対し、試料番号■の溶被の劣化が激しいことが分かる。従って、本発明に係るメッキ方法を採用することにより、不溶解性アノードの使用に

フロントページの続き

ドーム(参考)	4K023 AM19 BA06 CA01 DA07 DA08	45
AK024 AM09 BU11 CA04 CA05 DA10		
GA16		
SE343 AM07 AJ22 BU03 BB24 CC22		
CC78 DD46 GG08 GG20		